

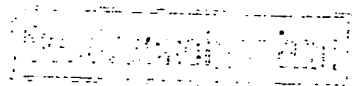
(51)

Int. Cl. 2:

C 08 G 63-62

(19) BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

DEUTSCHES PATENTAMT



DT 24 39 552 A1

(11)

Offenlegungsschrift 24 39 552

(21)

Aktenzeichen:

P 24 39 552.6

(22)

Anmeldetag:

17. 8. 74

(43)

Offenlegungstag:

26. 2. 76

(30)

Unionspriorität:

(32) (33) (31) —

(54)

Bezeichnung:

Verfahren zur Herstellung von Bisphenol-A-Polycarbonat nach dem Schmelzumesterungsverfahren

(71)

Anmelder:

Bayer AG, 5090 Leverkusen

(72)

Erfinder:

Wulff, Claus, Dr.; Hartwich, Günther, Dr.; Jacobs, Günter, Dr.;
Korth, Bruno, Dipl.-Ing.; Jeromin, Günter, Dr.; Haberland, Ulrich, Dr.;
4150 Krefeld

DT 24 39 552 A1

Zentralbereich
Patente, Marken
und Lizenzen

PS/GW

509 Leverkusen. Bayerwerk

16. Aug. 1974

Verfahren zur Herstellung von Bisphenol-A-Polycarbonat
nach dem Schmelzumesterungsverfahren

Das bekannte Umesterungsverfahren zur Herstellung von hochmolekularem Bisphenol-A-Polycarbonat besteht darin, den Diester der Kohlensäure von Phenol, das Diphenylcarbonat mit der aromatischen Dihydroxyverbindung, dem Bisphenol A, gegebenenfalls in Anwesenheit von Katalysatoren, auf Temperaturen zwischen 50°C und 350°C unter vermindertem Druck zu erhitzen. (Zum Umesterungsverfahren siehe beispielsweise US-PS 3 275 601 und US-PS 2 946 766).

Nachteilig für die Qualitätskonstanz des Polycarbonats ist die bisher übliche Art der Rohstoffbeschickung bei diesem Verfahren: Kristallisiertes Bisphenol A wird zusammen mit Diphenylcarbonat in einem dampfbeheizten Rührwerkskessel homogen verschmolzen. Diese Mischschmelze wird dann dem Umesterungsprozeß zugeführt.

Dem Fachmann ist verständlich, daß bei dieser Art der Handhabung der Rohstoffe ein vollständiger Sauerstoffausschluß technisch nicht möglich ist. Auf der Oberfläche und im Inneren der Bisphenol-A-Kristalle werden immer geringe Sauerstoffspuren sein.

Andererseits ist einzusehen, daß bedingt durch die hohe Temperaturbelastung beim Umesterungsverfahren die Einwirkung von Sauerstoff unbedingt vermieden werden muß.

Le A 15 881

- 1 -

609809/0844

Gegen den Einsatz von kristallisiertem Bisphenol A spricht außerdem der Nachteil eines zusätzlichen Verfahrensschrittes. Zudem können bei der Kristallisation von Bisphenol A Verunreinigungen, wie z.B. Metallspuren, die Rohstoffqualität beeinträchtigen.

Die beschriebenen Mängel führen letztlich zu der mangelnden Qualitätskonstanz im Fertigprodukt, was besonders markant in der gelblichen Eigenfarbe des Polycarbonats zum Ausdruck kommt.

Da bei dem Umesterungsverfahren rohstoffseitig eine gewisse Pufferkapazität vorhanden sein muß, ist die direkte Beschickung mit flüssigem Bisphenol A ausgeschlossen. Bei den hohen Temperaturen von mehr als 180°C, bei denen die Bisphenol-Schmelze gelagert und der verfahrenstechnischen Betriebssicherheit wegen gehandhabt werden muß, treten während längerer Lagerzeiten thermisch bedingte erhebliche Qualitätsminderungen ein, die wiederum nur die Herstellung von qualitativ minderwertigem Polycarbonat erlauben.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist daher ein Verfahren zur Herstellung von hochmolekularem aromatischem Polycarbonat aus Diphenylcarbonat und Bisphenol A nach dem bekannten Schmelzumesterungspolykondensationsverfahren mit oder ohne Verwendung von Umesterungskatalysatoren, das dadurch gekennzeichnet ist, daß Diphenylcarbonat und Bisphenol A, welche in Reinsubstanz die feste Phase nicht durchlaufen haben, in Mengenverhältnissen zwischen 30 : 70 und 70 : 30, vorzugsweise zwischen 45 : 55 und 55 : 45 Gew.-Tln als Mischschmelze eingesetzt werden.

Es wurde nämlich überraschenderweise gefunden, daß man die bekannten Nachteile bei der Rohstoffbeschickung dadurch vermeiden kann, daß man eine Mischschmelze, hergestellt wie nachstehend beschrieben, einsetzt, die aus Bisphenol A und Diphenylcarbonat

. 3 .

in den oben angegebenen Mengenverhältnissen besteht. Eine spezielle und technisch interessante Verfahrensvariante des erfindungsgemäßen Verfahrens ist die Verwendung einer Mischschmelze aus 45 - 55 Gew.-Teilen Bisphenol A und 55 - 45 Gew.-Teilen Diphenylcarbonat, also aus etwa äquimolaren Mengen beider Komponenten.

Diese Mischschmelze wird beispielsweise durch Eindosieren von flüssigem Bisphenol, welches unmittelbar bei der Bisphenol-Herstellung vor der Reinkristallisation anfällt (vergl. DT-AS 1 168 445) in flüssiges Diphenylcarbonat

gewonnen. Neben der durch den niedrigen Mischschmelzpunkt von nur ca. 110°C bedingten guten Handhabbarkeit der Schmelze bei Temperaturen zwischen 115°C und 180°C , vorzugsweise zwischen 135°C und 155°C , zeigt diese eine überraschend gute Farbstabilität. Da ein extremer Sauerstoffausschluß möglich ist, führt eine derartige Handhabung der Rohstoffe bei der Umesterung zu besonders farbhellen Produkten, wie sie bisher noch nicht erzielt worden sind. Das war nicht zu erwarten und kann nur damit erklärt werden, daß die Mischschmelze durch den Zusatz von Diphenylcarbonat sehr farbstabil ist.

Vorteilhaft bei dem beanspruchten Verfahren ist, daß die Mischschmelze sowohl kontinuierlich über Dosierpumpen bereitet werden kann als auch diskontinuierlich, wobei die Herstellungsverfahren nach dem Stand der Technik vielfältig sein können.

Das im folgenden beschriebene Verfahren ist nur als beispielhafte und nicht ausschließliche Herstellung einer solchen Mischschmelze anzusehen.

Abb. 1 zeigt schematisch dieses Verfahren zur Herstellung einer Bisphenol-A-Diphenylcarbonat-Mischschmelze, wie es sich als sehr zweckmäßig erwiesen hat. Zur Herstellung und Zwischenlagerung

- 4.

dient ein beheizter Rührwerkskessel geeigneter Größe mit einer ständig aufrecht erhaltenen Stickstoff-Beschleierung. Der Füllgrad bewegt sich entsprechend der Zufuhr der Einzelrohstoffe und der Entnahme der Mischschmelze zwischen einem festgelegten Minimal- und Maximalstand. Die Einspeisung des flüssigen Bisphenols (BPA) und des flüssigen Diphenylcarbonats (DC) erfolgt mittels Pumpen, z.B. Zahnrad- oder Kolbenpumpen. Eine automatische Mengenregelung der zu dosierenden Rohstoffe stellt das gewünschte Mengenverhältnis sicher. Mittels einer Kreiselpumpe kann die Mischschmelze für die Schmelzkondensation entnommen werden. Die Apparatur eignet sich sowohl für den diskontinuierlichen als auch für den kontinuierlichen Betrieb. Eine weitere erwähnenswerte Variante ist die Herstellung der sogenannten Mischschmelze bei exakter Verhältnisregelung der Einzelkomponente mit Hilfe von statischen Mischern und Förderung dieser in beliebige Vorlagebehälter oder sogar direkt in die Umesterungsapparatur.

Das im vorliegenden Zusammenhang in Rede stehende Schmelzumesterungspolykondensationsverfahren zur Herstellung von hochmolekularem, aromatischem Bisphenol-A-Polycarbonat ist Stand der Technik. Es besteht in der Umesterung von äquimolaren Mengen von beispielsweise 2,2-Di-(p-hydroxyphenyl)-propan (Bisphenol A) mit Diphenylcarbonat bei Temperaturen zwischen 50 und 350°C, vorzugsweise zwischen 120 und 280°C, unter Inertgasatmosphäre und bei reduziertem Druck. Als Umesterungskatalysatoren können bevorzugt basische Umesterungskatalysatoren wie z.B. Natriummethylat eingesetzt werden. Das resultierende Molekulargewicht des hochmolekularen Bisphenol-A-Polycarbonats kann im Gewichtsmittel zwischen 25 000 und 36 000 liegen, im allgemeinen liegt es um 30 000. Die relative Lösungsviskosität (gemessen in Methylenchlorid, Konzentration = 0,5 g pro 100 ml, Temperatur 25°C) des erhältlichen Bisphenol-A-Polycarbonats

liegt zwischen 1,28 - 1,35.

Die Eigenfarbe des erfindungsgemäß hergestellten Bisphenol-A-Polycarbonats ist besonders hell. Die Messung des Yellowness-Index nach ASTM D 1925 ergibt Werte von 2,6. Im Vergleich dazu liegen die Yellowness-Index-Werte von Bisphenol-A-Polycarbonaten, die aus Mischschmelzen herkömmlicher Art produziert wurden, bei 5 bis 6.

Ausführungsbeispiel

- A. Ein 10 m^3 Kessel wird mit einem Rührwerk, einer Einrichtung zur ständigen Aufrechterhaltung einer Stickstoff-Atmosphäre und einer Heizschlange ausgerüstet.

Das Bisphenol- A wird nach Verlassen der Bisphenol-A-Anlage noch schmelzflüssig kontinuierlich mit einer Schmelztemperatur von $160\text{-}180^\circ\text{C}$ in einer Menge von 300 kg/h ($1,315\text{ kmol}$) in den Mischkessel gegeben. Gleichzeitig wird schmelzflüssiges Diphenylcarbonat aus einem auf 110°C gehaltenen Vorratsbehälter in den Mischkessel gegeben. Die Diphenylcarbonatmenge beträgt 290 kg/h ($1,355\text{ kmol} = 3\text{ Mol-\%}$ Überschuß). Durch ständiges Rühren werden die Komponenten vermischt, die Temperatur der Mischschmelze beträgt $140\text{ - }150^\circ\text{C}$. Die Schmelze hat eine Eigenfarbe von 5 - 10 Einheiten der Hazen Farbskala, während aus den Eigenfarben von Diphenylcarbonat (5 - 15 Hazen) und Bisphenol-A (30-50 Hazen) eine Farbzahl von 20 - 35 Hazen zu erwarten wäre. (Hazen Farbskala siehe ASTM D 1209/62).

- 6.

B. 3000 kg dieser Mischschmelze werden bei einer Temperatur von 150°C in eine Umesterungsapparatur abgelassen und in hochmolekulares aromatisches Polycarbonat übergeführt, indem man unter Zusatz von 5 g Natriummethylat in phenolischer Lösung während 7 Stunden rührt und unter allmählicher Verminderung des Drucks von 100 auf 1 Torr zwischen 150 - 200°C sich abspaltendes Phenol abdestilliert. Das entstandene Vorkondensat mit einem Molekulargewicht von ca. 10 000 wird nach Überführen in einen 2. Reaktor bei 280°C und 0,3 Torr unter Abspaltung von weiterem Phenol zu hochmolekularem Polycarbonat umgesetzt. Mittels Zahnradpumpen wird die zähe Polycarbonatschmelze aus dem Reaktor ausgetragen und in Form von Strängen mit 3 mm Durchmesser abgezogen. Nach Erstarren und Abkühlen der Stränge werden diese granuliert. Man erhält 1640 kg (= 96,6 % Ausbeute) Polycarbonat mit einer mittleren relativen Lösungsviskosität von 1,312 (gemessen in CH₂Cl₂ bei 25°C Konzentration 0,5 g/100 ml) und einem Yellowness-Index von 2,6 gemessen nach ASTM D 1925.

Vergleichsbeispiel

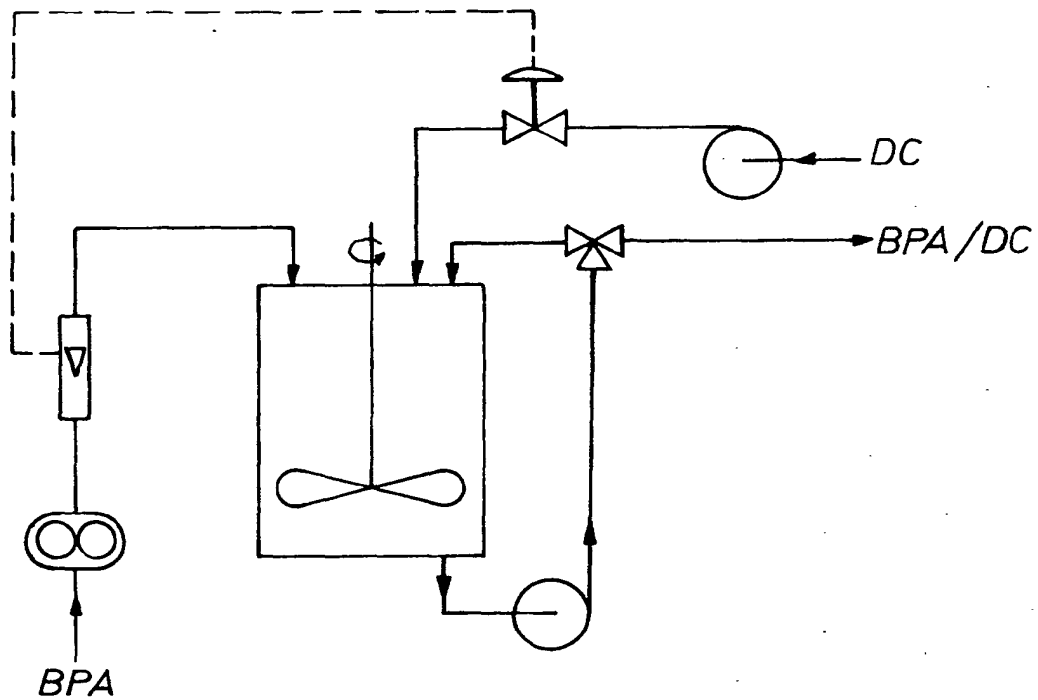
In einem 7 m³ Rührwerkskessel mit einer 15 bar Dampfmantelheizung werden 1475 kg (6,892 kmol = 3 Mol-% Überschuß) Diphenylcarbonat und 1525 kg (6,688 kmol) kristallisiertes Bisphenol-A unter Stickstoffbeschleierung homogen miteinander verschmolzen. Man läßt den Ansatz in die Umesterungsapparatur ab, gibt 5 g Natriummethylat in phenolischer Lösung hinzu und verfährt wie im Ausführungsbeispiel, Teil B beschrieben. Man erhält 1560 kg (= 95,1 % Ausbeute) Polycarbonat mit einer mittleren relativen Lösungsviskosität von 1,309 (gemessen in CH₂Cl₂, bei 25°C, Konzentration 0.5 g/ 100 ml) und einem Yellowness-Index von 5 gemessen nach ASTM D 1925.

Patentansprüche:

1. Verfahren zur Herstellung von hochmolekularen, aromatischem Polycarbonat aus Diphenylcarbonat und Bisphenol A nach dem bekannten Schmelzumesterungsverfahren, dadurch gekennzeichnet, daß Diphenylcarbonat und Bisphenol A, welche in Reinsubstanz die feste Phase nicht durchlaufen haben, in Mengenverhältnissen zwischen 30 : 70 und 70 : 30 Gew.-Teilen als Mischschmelze eingesetzt werden.
2. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß Diphenylcarbonat und Bisphenol A in Mengenverhältnissen zwischen 45 : 55 und 55 : 45 Gew.-Teilen als Mischschmelze eingesetzt werden.
3. Hochmolekulare aromatische Polycarbonate erhalten gemäß Ansprüche 1 und 2.
4. Mischschmelze aus 70 - 30 Gew.-Teilen Diphenylcarbonat und 30 - 70 Gew.-Teilen Bisphenol A, dadurch gekennzeichnet, daß Diphenylcarbonat und Bisphenol A in Reinsubstanz die feste Phase nicht durchlaufen haben.
5. Mischschmelze aus 45 - 55 Gew.-Teilen Bisphenol A und 55 - 45 Gew.-Teilen Diphenylcarbonat, dadurch gekennzeichnet, daß Diphenylcarbonat und Bisphenol A in Reinsubstanz die feste Phase nicht durchlaufen haben.

2
Leerseite

. 9 .



C08G 63-62 AT:17.08.1974 OT:26.02.1976

609809/0844